

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-213304

⑬ Int. Cl. 4

C 08 F 2/48  
C 08 G 85/00

識別記号

MDH  
NUY  
101

庁内整理番号

2102-4 J  
8016-4 J

⑭ 公開 平成1年(1989)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光学的造形用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-37034

⑰ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑱ 発明者 大川 和夫 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社  
内

⑲ 出願人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

⑳ 代理人 弁理士 古谷 鑑

## 明細書

## 1. 発明の名称

光学的造形用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 必須成分として、(a)エネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、(b)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする光学的造形用樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は活性エネルギー線硬化型の光学的造形用樹脂組成物に関する。詳しくは必須成分としてエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型光学的造形用樹脂組成物に関するものである。

## 〔従来の技術及び発明の解決しようとする課題〕

一般に鋳型製作時に必要とされる製品形状に対応する模型、或いは切削加工の倣い制御用又

は形彫放電加工電極用の模型の製作は手加工により、或いはNCフライス盤等を用いたNC切削加工により行われていた。

然しながら、手加工による場合は多くの手間と熟練とを要するという問題があり、NC切削加工による場合は刃物刃先形状変更のための交換や摩耗等を考慮した複雑な工作プログラムを作る必要があると共に、加工面に生じた段を除くために、さらに仕上げ加工を必要とする場合があるという問題もある。最近、これらの従来技術の問題点を解消し、鋳型製作用、倣い加工用、形彫放電加工用の複雑な模型や種々の定形物を光学的造形法により創成する新しい手法に関する技術開発が期待されている。

光学的造形用樹脂としては、エネルギー線による硬化感度が優れていること、硬化後の紫外線透過率が良いこと、低粘度であること、 $\tau$ 特性が大きいこと、硬化時の体積収縮率が小さいこと、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下で硬化することなどの種々の特性が要求される。

(2) 光学的造形用樹脂としては従来よりラジカル重合性樹脂組成物があり、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどを主成分とした感光性樹脂が従来から知られているが、ラジカル重合のため空気中の酸素により反応が阻害される、硬化時の収縮率が大きい、エネルギー感度が低い、低粘度樹脂に皮膚刺激性があるという問題などから、光学的造形用樹脂としては実用性に乏しい。

[課題を解決するための手段]

本発明はかかる光学的造形用樹脂として要求される各種の諸特性を有する感光性樹脂を説意検討した結果、見出されたものである。

本発明の目的は、活性エネルギー線による光学的造形システムに最適な樹脂組成物を提供することにある。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は必須成分として、(a)エネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質、(b)エネルギー線感受性カチオン重合

開始剤を含有させたものである。即ち、本発明の光学的造形用樹脂組成物はエネルギー線硬化性カチオン重合型樹脂組成物であるため、活性エネルギー線による硬化反応は空気中の酸素により全く影響を受けることはなく、かつ感度が非常に高い。また、硬化時の体積収縮を小さくすることができるため、非常に精度の優れた造形物が得られると共に、低粘度樹脂組成物が容易に得られるため造形時間の短縮が可能になる。

本発明組成物の構成要素となるエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質(a)とは、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化又は架橋反応するカチオン重合性化合物で、例えばエポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物などの1種又は2種以上の混合物からなるものである。かかるカチオン重合性化合物の中でも1分子中に少なくとも1個以上のエポキ

シ基を有する化合物は好ましいものであり、例えば従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。ここで芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また脂環族エポキシ樹脂として好ましいものとしては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセン又はシクロペンタノン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンタノンオキサイド含有化合物が挙げられる。脂環族エポキシ樹脂の代表例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3.

4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

さらに脂肪族エポキシ樹脂として好ましいも

のは、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブロビレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ブロビレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこ

(3) れらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

エポキシ化合物以外のカチオン重合性有機物質の例としては、トリメチレンオキサイド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタンなどのオキセタン化合物；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキソラン化合物；トリオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクタンのような環状アセタール化合物；β-ブロビオラクトン、ε-カブロラクトンのような環状ラクトン化合物；エチレンスルフィド、1,2-ブロビレンスルフィド、テオエビクロロヒドリンのようなチラン化合物；1,3-ブロビンスルフィド、3,3-ジメチルチエタン

のようなチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3,4-ジヒドロビラン-2-メチル(3,4-ジヒドロビラン-2-カルボキシレート)のようなビニルエーテル化合物；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体が挙げられる。

これらのカチオン重合性化合物は単独或いは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

これらのカチオン重合性有機物質のうちで特に好ましいものは脂環族系エポキシ樹脂であり、カチオン重合反応性、低粘度化、紫外線透過性、厚膜硬化性、体積収縮率などの点で良好な特性を示す。

必須成分のカチオン重合性有機物質としては、

脂環族エポキシ樹脂を少なくとも50% (重量基準) 以上含有するものが本発明の光学的造形用樹脂組成物として特に優れた特性を有する。

本発明で使用するエネルギー線感受性カチオン重合開始剤(4)とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましいものは照射により重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩である複塩の一群のものである。

かかる化合物の代表的なものは一般式



(式中、カチオンはオニウムであり、ZはS, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, ハロゲン(例えばI, Br, Cl)、H≡Hであり、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよい有機の基である。a, b, c, dはそれぞれ0~3の整数であってa+b+c+dは2の倍数に等しい。Mはハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属(metall id)であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co等である。Xはハロゲンであり、Oはハロゲン

化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン原子の数である。]で表される。

上記一般式の陰イオン $MX_{n-}$ の具体例としては、テトラフルオロボレート( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェート( $PF_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモネート( $SbF_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート( $AsF_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート( $SbCl_6^-$ )等が挙げられる。

さらに一般式 $MX_n(OH)_-$ の陰イオンも用いることができる。また、その他の陰イオンとしては過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )、トリフルオロメチル亜硫酸イオン( $CF_3SO_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $PSO_3^-$ )、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

このようなオニウム塩の中でも特に芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが特に有効であり、なかでも特開昭50-151996号、特開昭50-158680号公報等に記載の芳香族

(4) ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-30899号、特開昭56-55420号、特開昭55-125105号公報等に記載のVI A族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報等に記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキソニウム塩、特公昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4139655号明細書等に記載のチオビリリウム塩等が好ましい。また、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤等も挙げられる。

かかるカチオン重合開始剤にはベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することもできる。

本発明の組成物におけるエネルギー線感受性カチオン重合開始剤(b)は一般的にはエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質(a) 100重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは0.5~7重量部の範囲で含有することができる。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り必要に応じて前述記載のカチオン重合性有機物質以外のラジカル重合性有機物質、熱感受性重合開始剤、顔料、染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤等の各種樹脂添加剤、シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等の充填剤、改質用樹脂などを適量配合して使用することができる。ラジカル重合性有機物質としては、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどのアクリレート系樹脂が挙げられる。熱感受性重合開始剤としては、例えば特開昭57-49613号、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

本発明組成物の粘度としては、好ましくは常温で2000cps以下ものの、さらに好ましくは1000cps以下のものである。粘度があまり高くなるとモデル造形の所要時間が長くなるため作業性が悪くなる傾向がある。一般に造形用樹脂

組成物は硬化時に体積収縮をするので、精度の点から収縮の小さいことが要望される。本発明組成物の硬化時の体積収縮率としては、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下のものである。

本発明の具体的実施方法としては、特開昭60-247515号公報に記載されている様に、本発明の光学的造形用樹脂組成物を容器に収容し、該樹脂組成物中に導光体を挿入し、前記容器と該導光体とを相対的に移動しつつ該導光体から硬化に必要な活性エネルギー線を選択的に供給することによって所望形状の固体を形成することができる。本発明組成物を硬化する際に使用する活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線或いは高周波等を用いることができる。これらのうちでも1800~5000Åの波長を有する紫外線が経済的に好ましく、その光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等が使用できる。特に好ましい光源として

はレーザー光源であり、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮し、良好な集光性を利用して造形精度を向上させることが可能である。また、水銀ランプ等の各種ランプからの紫外線を集光した点光源も有効である。さらに、硬化に必要な活性エネルギー線を本樹脂組成物に選択的に供給するためには、該樹脂組成物の硬化に適した波長の2倍の相等しい波長を有し、且つ位相の揃った2つ以上の光束を該樹脂組成物中において相互に交差するように照射して2光子吸収により該樹脂組成物の硬化に必要なエネルギー線を得、該光の交差箇所を移動して行うこともできる。前記位相の揃った光束は、例えばレーザー光により得ることができる。

本発明組成物は、活性エネルギー線によるカチオン重合反応により硬化が進むため、使用するカチオン重合性有機物質の種類によっては活性エネルギー線照射時、該樹脂組成物を30~100℃程度に加熱することにより架橋硬化反応を効果的に促進することもできるし、さらにエネル

(5) ギー線照射して得られた造形物を40~100℃の温度に加熱処理することでより機械強度の優れた造形物を得ることもできる。

本発明の光学的造形用樹脂組成物は、三次元立体モデルを層状形成物の積み重ねによって作成するための非常に優れたものであり、金型を用いないでモデルの創成加工ができ、しかも自由曲面などCAD/CAMとのドッキングによりあらゆる形状が高精度に創成できるなど、工業的価値は極めて大きい。例えば、本樹脂組成物の応用分野としては、設計の途中で外観デザインを審査するためのモデル、部品相互の組み合わせの不都合をチェックするためのモデル、鋳型を製作するための木型、金型を製作するための倣い加工用モデルなど、幅広い用途に利用することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例によって本発明の代表的な例について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制約されるものではない。例

中「部」は重量部を意味する。

#### 実施例 1

3.4-エポキシシクロヘキシルメチル-3.4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート80部、1.4-ブタンジオールジグリシジルエーテル20部からなるカチオン重合性有機物質100部とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート2部をよく混合して低粘度(160cps)の造形用樹脂組成物を得た。樹脂組成物を入れる容器を載せた三次元NC(数値制御)テーブル、ヘリウム・カドミウムレーザー(波長325nm)と光学系及びパーソナル・コンピュータをマーンとする制御部より構成される造形実験システムを使用して、この樹脂組成物から直径12mm、高さ15mm、厚さ0.5mmの円筒を造形した。この造形物は歪みがなく極めて造形精度が高く、かつ機械強度や硬度が優れたものであった。

#### 実施例 2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル30部、3.4-エポキシシクロヘキシルメチル-3.4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート60部、ビニルシクロヘキセンジオキシド10部からなるカチオン重合性有機物質とエネルギー線重合開始剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート1.5部をよく混合して均一の光学的造形用樹脂組成物を得た。この組成物を60℃に加温しながら、実施例1に示したレーザー光造形実験システムで複雑な円錐状の造形物を作成したところ、本樹脂組成物はレーザー光による硬化性が優れ、かつ、精度、機械強度の優れた造形性を示した。

#### 実施例 3

3.4-エポキシシクロヘキシルメチル-3.4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート85部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート15部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート3部、ベンゾフェノン1部を十分混合して光学的造形用樹脂組成物を得た。

実施例1に示した造形実験システムを用いて、この組成物からカップ状造形物を作成したところ、歪みがなく、造形精度の優れたものが得られた。

#### 比較例 1

ポリエステルアクリレート70部、トリメチロールプロパントリアクリレート30部、イソブチルベンゾインエーテル3部よりエネルギー線硬化性ラジカル重合樹脂組成物を得た。この組成物を使用して実施例1に示したのと同様の造形実験システムによる円筒作成テストを行ったところ、レーザー光による硬化感度が悪く、造形所要時間は長時間であった。また、得られた造形物は大きな硬化収縮による歪みが発生し、造形精度が劣り、機械強度のものであった。

出願人代理人 古 谷 雪

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-213304  
 (43)Date of publication of application : 28.08.1989



(51)Int.CI. C08F 2/48  
 C08G 85/00  
 C08G 85/00

(21)Application number : 63-037034 (71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK  
 (22)Date of filing : 19.02.1988 (72)Inventor : OKAWA KAZUO

## (54) RESIN COMPOSITION FOR PHOTOCHEMICAL MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin curable with active energy rays, having the various characteristics required as a resin for photochemical molding and containing, as essential components, a cationically polymerizable organic compound curable with energy rays and an energy rays-sensitive cationic polymerization initiator.

CONSTITUTION: A composition containing, as essential components, (A) a cationically polymerizable organic compound curable with energy rays (e.g., 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate or trimethylene oxide) and (B) an energy rays-sensitive cationic polymerization initiator, preferably in an amount of 0.5W7pts.wt. based on 100pts.wt. of the organic compound (A). For example, a compound of the formula (Z is S, Te, halogen, etc.; R1WR4 are each organic groups; aWd are each valence number of OW3 which satisfies a+b+c+d=Z; M is (semi)metal; X is halogen; m is net charge of halide complex ion; n is number of halogen atoms) is preferably used as said polymerization initiator (B).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The energy-line hardenability cationic polymerization nature organic substance which contains the alicycle group epoxy resin which has (a) cyclohexene oxide structure more than at least 50% (weight criteria) as an indispensable component, the resin constituent for optical molding characterized by containing (b) energy-line susceptibility cationic initiator.

---

**[Translation done.]**

---

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

this invention relates to the activity money RUGI line hardening type resin constituent for optical molding. It is related with the energy-line hardenability cationic polymerization nature organic substance which contains the alicycle group epoxy resin which has cyclohexene oxide structure as an indispensable component in detail more than at least 50% (weight criteria), and the constituent for activity energy-line hardening type optical molding characterized by containing an energy-line susceptibility cationic initiator.

[Description of the Prior Art]

manufacture of the model corresponding to the product configuration generally needed at the time of mold manufacture, the object for the copying controls of cutting, or the model for \*\*\*\* electron discharge method electrodes -- manual processing -- or it was performed by NC cutting using NC milling machine etc.

However, when based on manual processing, there is a problem of requiring much time and effort and skill, and when based on NC cutting, while making the complicated machining program in consideration of exchange, wear, etc. for cutter edge-of-a-blade configuration change, in order to remove the stage produced in the processing side, the problem that finish-machining may be needed further is also. recently, the trouble of the conventional technology of these is canceled and the ED about the new technique of generating the object for mold manufacture, the object for copying, and the complicated model and the various fixed form objects for \*\*\*\* electron discharge methods by the optical molding method is expected

Various properties, such as that the hardening sensitivity by the energy line is excellent as an optical molding resin, that the

ultraviolet-rays permeability after hardening is good, that it is hypoviscosity, that gamma characteristics are large, that the rate of a volumetric shrinkage at the time of hardening is small, that a self-adhesive property is good, and hardening under oxygen atmosphere, are required.

Although there is a radical polymerization nature resin constituent conventionally as a resin for optical molding and the photopolymer which made the principal component polyester acrylate, urethane acrylate, epoxy acrylate, polyether acrylate, etc. is known from the former As a resin for engineering molding from the problem with the large contraction at the time of hardening from which a reaction is prevented by the oxygen in air for a radical polymerization that energy sensitivity has skin irritation in a low and a hypoviscosity resin etc., it is lacking in practicality.

[The means for solving a technical problem]

this invention is found out as a result of examining wholeheartedly the photopolymer which has many of various kinds of properties demanded as an engineering molding resin to apply.

The purpose of this invention is to offer the optimal resin constituent for the optical molding system by the activity energy line.

The resin constituent for optical molding of this invention makes the energy-line hardenability cationic polymerization nature organic substance and (b) energy-line susceptibility cationic initiator which contain the alicycle group epoxy resin which has (a) cyclohexene oxide structure more than at least 50% (weight criteria) as an indispensable component contain. That is, since the optical molding resin constituent of this invention is an energy-line hardenability cationic polymerization type resin constituent, the hardening reaction by the activity energy line is not influenced at all by the oxygen in air, and its sensitivity is very high. Moreover, since the volumetric shrinkage at the time of hardening can be made small, while the molding object which was very excellent in precision is obtained, since a hypoviscosity resin constituent is obtained easily, shortening of imaging time is attained.

Under existence of an energy-line susceptibility cationic initiator, by energy-line irradiation, the energy-line hardenability cationic polymerization nature organic substance (a) which contains the alicycle group epoxy resin which has the cyclohexene oxide structure used as the component of this invention constituent more than at least 50% (weight criteria) is macromolecule-izing or a cation nature polymerization nature compound which carries out crosslinking

reaction, and shows a good property in respect of cationic polymerization reactivity, hypoviscosity-izing, a diactinism, thick-film hardenability, the rate of a volumetric shrinkage, etc.

As the example of representation of the alicycle group epoxy resin which has cyclohexene oxide structure 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, A 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5, 5-spiro -3, 4-epoxy) cyclohexane-metadioxane, A screw (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinylcyclohexene dioxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, a screw (3, 4-epoxy-6-methyl cyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methyl cyclohexyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, A methylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diepoxide, the JI (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, an ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), etc. are mentioned.

In this invention, it has the property which was excellent as a resin constituent for optical molding of this invention by using what contains the alicycle group epoxy resin which has the above-mentioned cyclohexene oxide structure as a cation nature polymerization nature organic substance of an indispensable component more than at least 50% (weight criteria).

In addition, although what [ especially ] is usable as an energy-line hardenability cationic polymerization nature organic substance (a) is not limited, what consists of one sort or two sorts or more of mixture, such as an epoxy compound, a cyclic ether compound, an annular lactone compound, an annular acetal compound, an annular thioether compound, a SUPIRO orthochromatic ester compound, and a vinyl compound, for example is mentioned. The compound which has at least one or more epoxy groups in 1 molecule also in this cationic polymerization nature compound is desirable, for example, alicycle group epoxy resins other than the alicycle group epoxy resin which has a well-known aromatic epoxy resin and the above-mentioned cyclohexene oxide structure conventionally, and an aliphatic epoxy resin are mentioned. The glycidyl ether and the epoxy novolak resin which a thing desirable as an aromatic epoxy resin is the polyhydric phenol which has at least one nucleus, or poly glycidyl ether of the alkylene oxide adduct, for example, are manufactured by the reaction of bisphenol A, or its alkylene oxide adduct and epichlorohydrin are mentioned here. Moreover, the cyclopentene oxide content compound obtained by epoxidating the poly glycidyl ether of polyhydric alcohol or the cyclopentene ring content compound which has at least one

alicyclic \*\*\*\* by suitable oxidizers, such as a hydrogen peroxide and a peroxy acid, as a thing desirable as an alicyclic group epoxy resin is mentioned. As an example of representation of an alicyclic group epoxy resin, hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, and epoxy hexahydrophthalic acid G 2-ethylhexyl etc. is mentioned.

The still more desirable thing as an aliphatic epoxy resin, Aliphatic polyhydric alcohol or the poly glycidyl ether of the alkylene oxide addition product, The poly glycidyl ester of aliphatic long-chain polybasic acid, the homopolymer of glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, There is a copolymer etc. as the example of representation 1, the diglycidyl ether of 4-butanediol, The diglycidyl ether of 1 and 6-hexandiol, the triglycidyl ether of a glycerol, The triglycidyl ether of a trimethylol propane, the diglycidyl ether of a polyethylene glycol, The diglycidyl ether of a polypropylene glycol, ethylene glycol, The poly glycidyl ether of the polyether polyol obtained by adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic polyhydric alcohol, such as a propylene glycol and a glycerol, and the diglycidyl ester of an aliphatic long-chain dibasic acid are mentioned. The monoglycidyl ether of the polyether alcohol obtained by furthermore adding alkylene oxide to monoglycidyl ether and the phenol of aliphatic higher alcohol, cresol, butylphenol, or these, the glycidyl ester of a higher fatty acid, epoxidation soybean oil, an epoxy butyl stearate, an epoxy stearin acid octyl, an epoxidation AMANI oil, an epoxidation polybutadiene, etc. are mentioned.

As the example of cationic polymerization nature organic substances other than an epoxy compound Oxetane compounds, such as trimethylene oxide, 3, and 3-dimethyl oxetane, 3, and 3-dichloro methyl oxetane; A tetrahydrofuran, 2, an oxo run compound like 3-dimethyl tetrahydrofuran; A trioxane, 1, 3-dioxolane, 1 and 3, an annular acetal compound like 6-trioxane cyclooctane; A beta propiolactone, An annular lactone compound like epsilon-caprolactone; An ethylene sulfide, A thiirane compound like 1, 2-propylene sulfide, and thio epichlorohydrin; 1, 3-propyne sulfide, A thiethane compound like 3 and 3-dimethyl thiethane; Ethylene glycol vinyl ether, The polyalkylene glycol divinyl ether, alkyl vinyl ether, The SUPIRO orthochromatic ester compound obtained by the reaction of the vinyl ether compound; epoxy compound and lactone like a 3 and 4-dihydropyran-2-methyl (3, 4-dihydropyran-2-carboxylate); A vinyl cyclohexane, an isobutylene, The derivative of an ethylene nature unsaturated compound like a polybutadiene and the above-mentioned

compound is mentioned.

These cationic polymerization nature compounds can be used according to independent or the performance of a request of two or more sorts of things, blending them.

The energy-line susceptibility cationic initiator (b) used by this invention is the compound which can emit the matter which makes cationic polymerization start by energy-line irradiation, and especially a desirable thing is a group's of the double salt which is an onium salt which emits the Lewis acid which has polymerization start ability by irradiation.

The typical thing of this compound is [ those with onium \*\* and Z of a cation ] S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, a halogen (for example, I, Br, Cl), and N\*\*N among a general formula  $[R1aR2bR3cR4dZ]^{+m}[MX^{n+m}]^{-m}$  [formula, and R1, R2, R3, and R4 are the organic bases which may differ even if the same. a, b, c, and d are the plurality of 0–3, respectively, and a+b+c+d is equal to the valence of Z. M is the metal or semimetal (metalloid) which is the neutral atom of a halogenide complex, and is B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is a halogen, m is the charge of the net of halogenide complex ion, and n is the valence of M.

As an example of anion  $MX^{n+m}$  of the above-mentioned general formula, tetrafluoroborate ( $BF_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ), hexafluoroantimonate ( $SbF_6^-$ ), hexafluoroarsenate ( $AsF_6^-$ ), hexa chloro antimonate ( $SbCl_6^-$ ), etc. are mentioned.

Furthermore, the anion of general formula  $MX_n(OH)^-$  – can also be used. Moreover, as other anions, perchloric acid ion ( $ClO_4^-$ ), a trifluoromethyl sulfite ion ( $CF_3SO_3^-$ ), fluorosulfonic acid ion ( $FSO_3^-$ ), a toluenesulfonic acid anion, a trinitro benzenesulfonic-acid anion, etc. are mentioned.

Let an aromatic onium salt be a cationic initiator also especially in such an onium salt. It is effective especially to use it. especially JP,50-151996,A, An aromatic halo NIUMU salt given in JP,50-158680,A etc., JP,50-151997,A, A VIA group aromatic onium salt given in JP,52-30899,A, JP,56-55420,A, JP,55-125105,A, etc., VA group aromatic onium salt given in JP,50-158698,A etc., An oxo sulfoxonium salt given in JP,56-8428,A, JP,56-149402,A, JP,57-192429,A, etc., Thio pyrylium salt given in aromatic diazonium salt given in JP,49-17040,B etc., a U.S. Pat. No. 4139655 specification, etc. is desirable. Moreover, an aluminum complex / photolysis silicon compound system initiator is mentioned.

To this cationic initiator, photosensitizers, such as a benzophenone,

benzoin iso-propyl ether, and a thioxan ton, can also be used together.

the energy-line hardenability cationic polymerization nature (organic substance a) 100 weight section which contains the alicycle group epoxy resin in which the energy-line susceptibility cationic initiator (b) in the constituent of this invention generally has cyclohexene oxide structure more than at least 50% (weight criteria) -- receiving -- 0.1 -- 15 weight section -- it can contain in the range of 0.5 -- 7 weight section preferably

the resin constituent for optical molding of this invention does not spoil the effect of this invention -- restricting -- the need -- responding -- bulking agents, such as various resin additives, such as coloring agents, such as radical polymerization nature container matter other than the cationic polymerization nature organic substance of the above-mentioned publication, a heat sensitivity polymerization initiator, a pigment, and a color, a defoaming agent, a leveling agent, a thickener, a flame retarder, and an antioxidant, a silica, a glass powder, ceramic powder, and a metal powder, the resin for reforming, etc. -- optimum dose combination -- It can be used. As a radical polymerization nature organic substance, acrylate system resins, such as epoxy acrylate, urethane acrylate, polyester acrylate, and polyether acrylate, are mentioned, for example. As a heat sensitivity polymerization initiator, JP,57-49613,A and aliphatic onium salts given in JP,58-37004,A are mentioned, for example.

as the viscosity of this invention constituent -- desirable -- ordinary temperature -- a thing 2000cps or less -- it is a thing 1000cps or less still more preferably Since the duration of model molding will become long if viscosity becomes not much high, there is an inclination for workability to become bad. Since the resin constituent for molding generally carries out a volumetric shrinkage at the time of hardening, the small thing of contraction is demanded from the point of precision. As a rate of a volumetric shrinkage at the time of hardening of this invention constituent, it is 3% or less of thing still more preferably 5% or less preferably.

As a concrete practice of this invention, the optical molding resin constituent of this invention is held in a container, and the solid-state of a request configuration can be formed by supplying an activity energy line required for hardening alternatively from this transparent material, inserting a transparent material and moving the aforementioned container and this transparent material relatively into this resin constituent, as indicated by JP,60-247515,A. As an activity

energy line used in case this invention constituent is hardened, ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, radiation, or a RF can be used. Also among these, the ultraviolet rays which have the wavelength of 1800–5000A are economically desirable, and ultraviolet-rays laser, a mercury lamp, a xenon lamp, a sodium lamp, an alkali-metal lamp, etc. can be used as the light source. It is possible to be a laser light source as the desirable light source, to raise an energy level, to shorten molding time, and to raise molding precision especially, using good condensing nature. Moreover, the point light source which condensed the ultraviolet rays from various lamps, such as a mercury lamp, is also effective. Furthermore, in order to supply alternatively an activity money RUGI line required for hardening to this resin constituent, it is. The two or more flux of lights to which the double precision of wavelength suitable for hardening of this resin constituent carries out equality, and it is, and has wavelength, and the phase was equal can be irradiated so that it may cross mutually in this resin constituent, an energy line required for hardening of this resin constituent can be obtained by two-photon absorption, and it can also carry out by moving in the intersection part of this light. The flux of light to which the aforementioned phase was equal can be acquired by the laser beam.

In order that hardening may progress by the cationic polymerization reaction according [ this invention constituent ] to an activity energy line Depending on the kind of cationic polymerization nature organic substance to be used, by heating this resin constituent at about 30–100 degrees C at the time of activity energy-line irradiation, a bridge formation hardening reaction can also be promoted effectively and the molding object which excelled [ heat-treat / the molding object obtained by carrying out energy-line irradiation further / in temperature of 40–100 degrees C ] in mechanical strength more can also be obtained.

Industrial value -- the optical molding resin constituent of this invention excels for creating a three-dimensions solid model by the pile of a stratified formation object very much, generating processing of a model can do it without using metal mold, and moreover, all configurations can generate with high precision by docking to CAD/CAM, such as a sculptured surface -- is very large. For example, it can use for broad uses, such as a model for copying for manufacturing the pattern for manufacturing the model for confirming un-arranging [ of the model for examining an appearance design in the middle of a design, and the combination between parts ] as an

applicable field of this resin constituent, and mold, and metal mold.  
[Example]

Hereafter, this invention is not restrained by the following examples although an example explains still more concretely about the typical example of this invention. The "section" means the weight section among an example.

Example 1 The cationic polymerization nature organic substance 100 section and the energy-line susceptibility cationic-initiator screw [4-(diphenyl SURUHONIO) phenyl] sulfide BISUJI hexafluoroantimonate 2 section which consist of the 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate 80 section, 1, and 4-butanediol diglycidyl ether 20 section were often mixed, and the resin constituent for molding of hypoviscosity (160cps) was obtained. The molding experiment system which consists of control sections which make main the three-dimensions NC (numerical control) table which carried the container into which a resin constituent is put, a helium cadmium laser (wavelength of 325nm) and optical system, and a personal computer was used, and the cylinder with the diameter of 12nm, a height [ of 15mm ], and a thickness of 0.5mm was molded from this resin constituent. This molding object did not have distortion, its molding precision was very high, and mechanical strength and the degree of hardness were excellent.

Example 2 The energy-line polymerization initiator triphenylsulfonium hexafluoroantimonate 1.5 section was often mixed with the cationic polymerization nature organic substance which consists of the bisphenol A diglycidyl ether 30 section, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, the 4-epoxy cyclohexane carboxylate 60 section, and the vinylcyclohexene dioxide 10 section, and the uniform resin constituent for optical molding was obtained. When the molding object of the shape of a complicated cone was created by the laser beam molding experiment system shown in the example 1, warming this constituent at 60 degrees C, this resin constituent showed the molding nature which was excellent in the hardenability by the laser beam, and was excellent in precision and mechanical strength.

In order to measure the cure rate by laser, when the time which molding takes was measured, they were 30 minutes and a short time.

Example 1 of comparison The energy-line polymerization initiator triphenylsulfonium hexa FURUO antimonate 1.5 section was often mixed with the cationic polymerization nature organic substance which consists of the bisphenol A diglycidyl ether 65 section, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, the 4-epoxy cyclohexane carboxylate 30

section, and the vinylcyclohexene dioxide 5 section, and the uniform resin constituent for optical molding was obtained. Although this resin constituent showed the molding nature which was excellent in precision and mechanical strength when the molding object of the shape of a complicated cone was created by the laser beam molding experiment system shown in the example 1, warming this constituent at 60 degrees C, the cure rate by laser is 120 minutes, and molding took the long time to it, and it was inferior in the hardenability by the laser beam.

Example 3 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, the 4-epoxy cyclohexane carboxylate 85 section, the dipentaerythritol hexaacrylate 15 section, the triphenylsulfonium hexafluoroantimonate 3 section, and the benzophenone 1 section were mixed enough, and the resin constituent for engineering molding was obtained. When the cop-like molding object was created from this constituent using the molding experiment system shown in the example 1, there is no distortion and what was excellent in molding precision was obtained.

Example 2 of comparison The energy-line hardenability radical polymerization resin constituent was obtained from the polyester acrylate 70 section, the trimethylolpropane triacrylate 30 section, and the isobutyl benzoin ether 3 section. When the cylinder creation test by the molding experiment system same with having been shown in the example 1 using this constituent was performed, the hardening sensitivity by the laser beam was bad, and the molding duration was a long time. Moreover, the distortion by big hardening contraction occurred, molding precision was inferior in the obtained molding object, and its mechanical strength was weak.

---

[Translation done.]